

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-218508

(43)Date of publication of application : 19.08.1997

(51)Int.Cl. G03F 7/004

C03C 3/089

C03C 8/02

C03C 8/14

G02F 1/1333

H05K 1/09

(21)Application number : 08-022794 (71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 08.02.1996 (72)Inventor : SANADA JUNJI
IGUCHI YUICHIRO
MASAKI YOSHIKI

(54) PHOTSENSITIVE PASTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To inhibit the gelation of photosensitive paste and to contrive stable use and high precision patterning by incorporating a compd.

having a benzotriazole structure into the photosensitive paste contg. inorg. fine particles and an org. component contg. a photosensitive compd. as essential components.

SOLUTION: A photosensitive org. component and a compd. having a benzotriazole structure are dissolved under heating to 80°C, inorg. fine particles are added and they are kneaded to prepare the objective photosensitive paste. The inorg. fine particles are previously coated with a gelation inhibitor. The top of a soda glass substrate is coated three times with the paste by screen printing so that 100µm thickness is attained. After drying at 80°C for 30min, the resultant coating film is exposed through a mask and developed by immersion in a 1% aq. soln. of monoethanolamine. The glass substrate is then dried and fired at 580°C for 1hr.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.02.2003

[Date of sending the examiner's
decision of rejection] 26.04.2005

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The photosensitive paste characterized by including a compound with a non-subtlety particle, a photosensitive organic component, and azole structure.

[Claim 2] The photosensitive paste of claim 1 characterized by using glass particles for 50% of the weight or more of a non-subtlety particle.

[Claim 3] The photosensitive paste of claim 2 characterized by using the glass particles whose glass transition temperature (T_g) is 400-550 degrees C as glass particles.

[Claim 4] The photosensitive paste of claim 2 characterized by using the glass particles which contain the bisumuth oxide or lead oxide five to 50% of the weight as glass particles.

[Claim 5] Glass particles in the account of an oxide conversion chart SiO₂ Three to 60% of the weight BaO 0-25 % of the weight B₂O₃ Five to 40% of the weight Bi₂O₃ 5-50 % of the weight ZnO 2 - 40-% of the weight aluminum 2O₃

Photosensitive paste of claim 2 characterized by using the glass particles containing 0 - 10% of the weight of a component.

[Claim 6] The photosensitive paste of claim 2 characterized by using with a 80-piece rate [of a globular form / several / % or more] glass particles 50% of the weight or more as glass particles.

[Claim 7] The photosensitive paste of claim 1 characterized by using the non-subtlety particle processed with the compound with azole structure.

[Claim 8] The photosensitive paste of claim 1 characterized by using benzotriazol as a compound with azole structure.

[Claim 9] The photosensitive paste of claim 1 characterized by using for septum formation of a plasma display or a plasma-address-liquid-crystal display.

[Claim 10] The photosensitive paste of claim 1 characterized by containing an ultraviolet-rays extinction agent 0.05 to 5% of the weight.

[Claim 11] The photosensitive paste for septum formation of the plasma display characterized by including the glass powder which performed surface preparation by benzotriazol 50% of the weight or more.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a new photosensitive paste.

[0002] The photosensitive paste of this invention is used for pattern processing of a display, a circuit ingredient, etc.

[0003]

[Description of the Prior Art] In recent years, in the circuit ingredient or the display, small and highly minute-ization are progressing and improvement in technical is desired also for the pattern processing technique in connection with it. Septum formation of the green sheet especially used for CPU of a computer etc. or a plasma display panel is expected the ingredient in which pattern processing of a high aspect ratio is possible with the highly precise thing.

[0004] When performing pattern processing of an inorganic material conventionally, many screen-stencil by the paste which consists of inorganic powder and an organic binder is used. However, screen-stencil had the fault that a pattern with a high precision could not be formed.

[0005] In JP,1-296534,A, JP,2-165538,A, and JP,5-342992,A, the approach of forming in a photolithography technique, using a photosensitive paste as an approach of improving this problem is proposed. However, since the processing process (screen-stencil, exposure, and development) of multiple times was needed when carrying out pattern processing of the thing of thickness which exceeds 80 micrometers since the sensibility and resolution of a photosensitive paste are low and a high aspect ratio and a high definition septum are not obtained, there was a fault to which a process becomes long.

[0006] Moreover, in JP,2-165538,A, after coating a photosensitive paste on a transfer paper, the approach the approach of imprinting an imprint film on a glass substrate and forming a septum fills up a dielectric paste with JP,3-57138,A into the slot on the photoresist layer, and forms a septum is proposed, respectively. Moreover, in JP,4-109536,A, the approach of forming a septum using a photosensitive organic film is proposed. However, by these approaches, since an imprint film, and a photoresist or an organic film was needed, there was a trouble that a process increased. Moreover, it has come to obtain the septum which has a high definition and a high aspect ratio.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although this invention persons

considered wholeheartedly the photosensitive paste which makes possible a high aspect ratio and pattern workability of high degree of accuracy, by reacting with an organic component depending on the class of non-subtlety particle to be used, gelation advances and there is a case where it becomes impossible for a paste to use it by thickening.

[0008] This invention controls gelation of such a photosensitive paste, can use it for stability, and is to obtain the photosensitive paste which makes possible a high aspect ratio and pattern workability of high degree of accuracy.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The object of this invention is attained by the photosensitive paste characterized by introducing the compound which has benzotriazol structure during the photosensitive paste which uses the organic component containing a non-subtlety particle and a photosensitive compound as an indispensable component.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Although the compound with the azole structure of using for this invention is a compound which has azole structures, such as pyrrole structure, imidazole structure, pyrazole structure, and triazole structure, and there are specifically benzotriazol, naphth triazole, indazole, an imidazole, benzimidazole Indore or a compound that has substituents, such as a methyl group, a carboxyl group, and a chloro radical, into these benzene ring parts and 1 and 2, 4-triazole, etc., it is desirable to use especially benzotriazol.

[0011] When using these compounds, the thing of glass particles used about 0.01 to 5% of the weight is desirable. They are 0.05 - 1% of the weight of glass particles more preferably.

[0012] Furthermore, about the method of mixing of an antigelling agent, even if it adds to paste creation time, it is effective, but if it coats on the glass-particles front face beforehand, much more effectiveness will be accepted. Coating makes glass particles immersed in an antigelling agent solution, and is obtained by flying a solvent. It is desirable that it is air-dry at 20-30 degrees C, using methyl

acetate, ethyl acetate, a methanol, and ethanol as a solvent. It is more desirable when heat-treatment is performed at 70-90 degrees C after this for 12 hours or more.

[0013] As for the photosensitive paste for septum formation of this invention, it is desirable that the glass powder which carried out surface treatment with the above-mentioned antigelling agent is included 50% of the weight or more.

[0014] The non-subtlety particle used for this invention is a particle of the glass metallurgy groups (gold, platinum, silver, copper, nickel, aluminum, palladium, a tungsten, ruthenium oxide, etc.) generally used for an electronic ingredient, and it is glass particles in this invention especially to become useful. It is desirable to use glass particles for 50% of the weight or more of a non-subtlety particle.

[0015] Although there will be especially no definition as glass particles if well-known, in the case of the glass particles which contain the bisumuth oxide or lead oxide five to 50% of the weight, it excels in workability.

[0016] As a glass presentation containing the bisumuth oxide, in the account of an oxide conversion chart, SiO₂ Three to 60% of the weight BaO 0 - 25-% of the weight aluminum 2O₃ 0-10 % of the weight B₂ O₃ 5-40 % of the weight Bi 2O₃ 5-50 % of the weight ZnO It is desirable to contain what consists of 2 - 40% of the weight of presentation range 90% of the weight or more.

[0017] moreover, the inside of glass powder -- Li₂ O, CaO and TiO₂, and ZrO₂ etc. -- although it can contain, as for the amount, it is desirable that it is 0 - 20 % of the weight. moreover, Na₂ -- O, K₂ O, and Y₂ O₃ etc. -- it is desirable that an oxide metal is seldom included. Also when minute amount content is carried out, it is desirable that it is 5 or less % of the weight.

[0018] As a presentation in glass powder, it is SiO₂. It is desirable to blend in 3 - 60% of the weight of the range, and when it is less than 3 % of the weight, compactness, and the reinforcement and stability of a glass layer fall, and the mismatch of a glass substrate and a coefficient of thermal expansion happens, and it separates from a desired value. Moreover, by carrying out to 60 or less % of the weight, there is an advantage, like heat softening temperature becomes

low and baking to a glass substrate is attained.

[0019] B-2 O₃ By blending in 5 - 40% of the weight of the range, the electrical and electric equipment, a machine, and thermal properties, such as the compactness of electric insulation, reinforcement, a coefficient of thermal expansion, and an insulating layer, can be improved. Moreover, if 40 % of the weight is exceeded, the stability of glass will fall.

[0020] Bi₂O₃ Or it is desirable to blend in PbO of 5 - 50 % of the weight and further 10 - 50% of the weight of the range. At less than 10 % of the weight, when burning a glass paste on a glass substrate, although printing temperature is controlled, there is little effectiveness. If 50 % of the weight is exceeded, the heat-resistant temperature of glass will become low too much, and baking of a up to [a glass substrate] will become difficult.

[0021] As for ZnO, it is desirable to blend in 2 - 40% of the weight of the range. If 40 % of the weight is exceeded, since the temperature burned on a glass substrate will become low too much, it will become impossible to control and insulation resistance will become low, it is not desirable.

[0022] Although the glass powder particle diameter used in the above is chosen in consideration of the configuration of the pattern which it is going to produce, its 50-% of the weight particle diameter is [0.1-10 micrometers] desirable.

[0023] Moreover, artificers found out that pattern NINGU of a high aspect ratio was possible by using glass particles with a spherical configuration as glass particles.

[0024] In this case, as glass particles to be used, particle diameter is [1.0-7 micrometers and 10 % of the weight particle diameter] suitable 50% of the weight, and the glass particles of 4-10 micrometers, and specific surface area of 0.2-3.0m² / g are suitable for 0.4-2 micrometers and 90-% of the weight particle diameter. Furthermore, it is desirable to use with a 80-piece rate [of a globular form / several / % or more] glass particles 50% of the weight or more.

[0025] As for the glass transition temperature (T_g) of the glass particles used when performing pattern processing on a glass substrate, it is desirable that it is

350-470 degrees C.

[0026] The photosensitive organic component used in this invention is an organic component (part excluding the mineral constituent from the paste) containing the compound which has the photosensitivity under paste.

[0027] Adding additive components, such as a photosensitive monomer, photosensitive oligomer, the reactant component chosen from at least one kind in photosensitive polymer and a binder, a photopolymerization initiator, an ultraviolet-rays extinction agent, a sensitizer, a sensitization assistant, polymerization inhibitor, a plasticizer, a thickener, an organic solvent, an antioxidant, a dispersant, and an organic or inorganic suspending agent, is also performed in a photosensitive organic component.

[0028] It is desirable that the content of a reactant component is 10 % of the weight or more in a photosensitive organic component about the photosensitive paste used for this invention in respect of the sensibility to light. Furthermore, it is desirable that it is 30 % of the weight or more.

[0029] As a reactant component, there are a thing of an optical insolubilization mold and a thing of an optical solubilization mold. As a thing of an optical insolubilization mold (1) The monomer of functionality which has [one or more] a partial saturation radical etc. in intramolecular, oligomer, There are some which are called so-called diazo resin, such as a condensate of the thing (3) diazo ** amine and formaldehyde containing photosensitive compounds, such as a thing (2) aromatic-series diazo compound containing a polymer, an aromatic series azide compound, and an organic halogenated compound. Moreover, as a thing of an optical meltable mold, a phenol, the naphthoquinone 1 of novolak resin, 2-diazido-5-sulfonate, etc. combined thing (2) quinone diazo ** containing the mineral salt of (1) diazo compound, complex with an organic acid, and quinone diazo ** with the suitable polymer binder.

[0030] (1) of that for which the reactant component used in this invention can use all the above-mentioned things is the simplest photosensitive paste.

[0031] In this case, as a reactant monomer to be used, it is a compound with a

carbon-carbon unsaturated bond. As the concrete example, methyl acrylate, ethyl acrylate, n-propylacrylate, isopropyl acrylate, n-butyl acrylate, sec-butyl acrylate, sec-butyl acrylate, ISO-butyl acrylate, tert-butyl acrylate, n-pentyl acrylate, allyl compound acrylate, Benzyl acrylate, butoxy ethyl acrylate, butoxy triethylene glycol acrylate, Cyclohexyl acrylate, dicyclopentanil acrylate, dicyclopentenylacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, glycerol acrylate, glycidyl acrylate, Heptadecafluorodecyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, ISOBO nil acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, ISODEKI sill acrylate, Iso octyl acrylate, laurylacrylate, 2-methoxy ethyl acrylate, Methoxy ethylene glycol acrylate, methoxy diethylene-glycol acrylate, Octaphloropentyl acrylate, phenoxy ethyl acrylate, Stearylacrylate, triphloroethyl acrylate, arylation cyclohexyl diacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, 1,3-butylene-glycol diacrylate, Ethylene glycol diacrylate, diethylene glycol diacrylate, Triethylene glycol diacrylate, polyethylene-glycol diacrylate, Dipentaerythritol hexaacrylate, dipentaerythritolmonohydroxypentaacrylate, Ditrimehylolpropanetetraacrylate, glycerol diacrylate, Methoxy-ized cyclohexyl diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, Propylene glycol diacrylate, polypropylene-glycol diacrylate, Triglycerol diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, What was changed into methacrylate, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, a 1-vinyl-2-pyrrolidone, etc. are mentioned [all / a part or] in acrylamide, aminoethyl acrylate, and the acrylate of the intramolecular of the above-mentioned compound.

[0032] this invention -- these -- one sort -- or two or more sorts can be used. The development nature after sensitization can be improved by adding unsaturated carboxylic acid in addition to these. As a concrete example of unsaturated carboxylic acid, an acrylic acid, methacrylic acid, an itaconic acid, a crotonic acid, a maleic acid, a fumaric acid, vinyl acetic acids, or these acid anhydrides are raised.

[0033] On the other hand, as photosensitive oligomer or photosensitive polymer On the methacrylate monomer which has rings, such as the above-mentioned reactant monomer, and the benzene ring, a naphthalene ring, or an acrylate

monomer, and a concrete target Phenyl (meta) acrylate, phenoxy ethyl (meta) acrylate, Benzyl (meta) acrylate, 1-naphthyl (meta) acrylate, 2-naphthyl (meta) acrylate, bisphenol A di(meth)acrylate, The di(meth)acrylate of the bisphenol A-ethyleneoxide addition product, The di(meth)acrylate of the bisphenol A-propylene oxide addition product, Thiophenol (meta) acrylate, benzyl mercaptan (meta) acrylate, moreover, the monomer which permuted 1-5 in the hydrogen atom of these rings by chlorine or the bromine atom -- or Styrene, p-methyl styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene, Oligomer and the polymer which were obtained by carrying out the polymerization of at least one kind in chlorination styrene, bromination styrene, alpha methyl styrene, chlorination alpha methyl styrene, bromination alpha methyl styrene, chloro methyl styrene, and hydroxy methyl styrene can be used.

[0034] In case a polymerization is carried out, the content of these monomers can copolymerize other reactant monomers 10% of the weight or more so that it may become 35% of the weight or more still more preferably. As a monomer to copolymerize, a compound with the above-mentioned carbon-carbon unsaturated bond can be used.

[0035] Moreover, the development nature after sensitization can be improved by copolymerizing unsaturated carboxylic acid. As a concrete example of unsaturated carboxylic acid, an acrylic acid, methacrylic acid, an itaconic acid, a crotonic acid, a maleic acid, a fumaric acid, vinyl acetic acids, or these acid anhydrides are raised.

[0036] In this way, the acid number (AV) of the polymer which has a carboxyl group in the obtained side chain, or oligomer has the desirable range of 70-140 to 50-180, and a pan. If the acid number exceeds less than 50 and 180, development allowance width of face will become narrow, and a high definition pattern will be hard to be obtained.

[0037] Photosensitivity can be given to the polymer or oligomer shown above by making a photoreaction nature machine add to a side chain or a molecule end. A desirable photoreaction nature machine has an ethylene nature partial saturation

radical. As an ethylene nature partial saturation radical, a vinyl group, an allyl group, an acrylic radical, an methacrylic radical, etc. are raised.

[0038] The approach of making such a side chain adding to oligomer or a polymer has the approach of making carry out the addition reaction of the ethylene nature unsaturated compound and acrylic-acid chloride which have a glycidyl group and an isocyanate radical, methacrylic-acid chloride, or the allyl chloride, and making it to the sulfhydryl group, the amino group, hydroxyl group, and carboxyl group in a polymer.

[0039] As an ethylene nature unsaturated compound which has a glycidyl group, metaglycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, allyl glycidyl ether, ethyl metaglycidyl acrylate, crotonylglycidyl ether, crotonic-acid glycidyl ether, isocrotonic acid glycidyl ether, etc. are raised.

[0040] As an ethylene nature unsaturated compound which has an isocyanate radical, there are acryloyl (meta) isocyanate, acryloyl (meta) ethyl isocyanate, etc. Moreover, as for the ethylene nature unsaturated compound and acrylic-acid chloride which have a glycidyl group and an isocyanate radical, methacrylic-acid chloride, or an allyl chloride, it is desirable to carry out 0.05-1-mol equivalent addition to the sulfhydryl group, the amino group, hydroxyl group, and carboxyl group in a polymer.

[0041] Adding additive components, such as a binder, a photopolymerization initiator, an ultraviolet-rays extinction agent, a sensitizer, a sensitization assistant, polymerization inhibitor, a plasticizer, a thickener, an organic solvent, an antioxidant, a dispersant, and an organic or inorganic suspending agent, during the photosensitive paste used in this invention is also performed.

[0042] As a binder, polyvinyl alcohol, a polyvinyl butyral, a methacrylic ester polymer, an acrylic ester polymer, an acrylic ester-methacrylic ester copolymer, an alpha-methyl-styrene polymer, butyl methacrylate resin, etc. are raised.

[0043] As a concrete example as a photopolymerization initiator, a benzophenone, methyl o-benzoylbenzoate, A 4 and 4-bis(dimethylamine) benzophenone, 4, and 4-bis(diethylamino) benzophenone, 4 and 4-dichloro

benzophenone, 4-benzoyl-4-methyl diphenyl ketone, dibenzyl ketone and full -- me -- non, 2, and 2-diethoxy acetophenone -- A 2 and 2-dimethoxy-2-phenyl-2-phenyl acetophenone, 2-hydroxy-2-methylpropiohenone, a p-t-butyl dichloro acetophenone, A thioxan ton, 2-methylthio xanthone, 2-chloro thioxan ton, 2-isopropyl thioxan ton, a diethyl thioxan ton, benzyl, Benzyl dimethyl beam Norian, a benzyl-2-methoxy ethyl acetal, A benzoin, benzoin methyl ether, benzoin butyl ether, Anthraquinone, 2-t-butyl anthraquinone, 2-amyl anthraquinone, beta-KURORU anthraquinone, an anthrone, benzanthrone, dibenzosulfone, A methylene anthrone, 4-azide benzal acetophenone, 2, a 6-bis(p-azide benzylidene) cyclohexanone, 2, 6-bis(p-azide benzylidene)-4-methylcyclohexanone, The 2-phenyl -1, a 2-swine dione-2-(o-methoxycarbonyl) oxime, A 1-phenyl-propane dione-2-(o-ethoxycarbonyl) oxime, 1, a 3-diphenyl-propane trione-2-(o-ethoxycarbonyl) oxime, 1 - Phenyl-3-ethoxy-propane trione-2-(o-benzoyl) oxime, A Michler's ketone, 2-methyl-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino-1-propanone, Naphthalene sulfonyl chloride, quinoline sulfonyl chloride, N-phenylthio acridone, 4, and 4-azobisisobutyronitril, Diphenyl disulfide, bends thiazole disulfide, triphenyl HORUFIN, The coloring matter of photoreduction nature, such as a camphor quinone, 4 bromination carbon, a TORIBUROMO phenyl sulfone, a peroxidation benzoin and eosine, and a methylene blue, the combination of reducing agents, such as an ascorbic acid and triethanolamine, etc. are raised. this invention -- these -- one sort -- or two or more sorts can be used. it is alike, a reactant component is received, it is added in 0.05 - 10% of the weight of the range, and a photopolymerization initiator is 0.1 - 5 % of the weight more preferably. When there are too few amounts of a polymerization initiator, photosensitivity becomes poor, and if there are too many amounts of a photopolymerization initiator, there is a possibility that the survival rate of the exposure section may become small too much.

[0044] It is also effective to add the ultraviolet-rays extinction agent which consists of organic dye. A high aspect ratio, a high definition, and high resolution are obtained by adding the high extinction agent of the ultraviolet absorption

effectiveness. What consists of an organic system color as an ultraviolet-rays extinction agent is used, and the organic system color which has a high UV absorption coefficient in [wavelength] 350-450nm especially is used preferably. Specifically, azo dye, an amino ketone system color, xanthene dye, quinoline dye, an amino ketone system color, an anthraquinone system, a benzophenone system, a diphenyl cyanoacrylate system, a triazine system, a p-aminobenzoic acid system color, etc. can be used. Also when it adds as an extinction agent, since an organic system color can lessen lowering of the insulator layer property by the extinction agent without remaining in the insulator layer after baking, it is desirable. An azo system and a benzophenone system color are desirable also in these. The addition of organic dye has desirable 0.05 - 5 weight section. At 0.05 or less % of the weight, since the insulator layer property after baking will fall if the addition effectiveness of an ultraviolet-rays extinction agent decreases and 5 % of the weight is exceeded, it is not desirable. It is 0.15 - 1 % of the weight more preferably. If an example of the addition approach of an ultraviolet-rays extinction agent which consists of an organic pigment is raised, the solution which dissolved the organic pigment in the organic solvent beforehand will be produced, and then it can do by drying after mixing glass powder in this organic solvent. The so-called powder of the shape of a capsule which carried out the coat of the organic film to each powder front face of glass powder by this approach is producible.

[0045] A sensitizer is added in order to raise high sensitivity. As an example of a sensitizer, 2, 4-diethyl thioxan ton, an isopropyl thioxan ton, 2, 3-bis(4-diethylamino benzal) cyclopentanone, 2, a 6-bis(4-dimethyl AMINI benzal) cyclohexanone, 2, 6-bis(4-dimethylamino benzal)-4-methylcyclohexanone, A Michler's-ketone, 4, and 4-bis(diethylamino)-benzophenone, A 4 and 4-bis(dimethylamino) chalcone, 4, and 4-bis(diethylamino) chalcone, p-dimethylamino thinner millimeter DENINDANON, p-dimethylamino benzylidene in DANON, 2 -(p-dimethylamino phenyl vinylene)- Iso naphth thiazole, 1, a 3-bis(4-dimethylamino benzal) acetone, 1, a 3-carbonyl-bis(4-diethylamino benzal)

acetone, A 3 and 3-carbonyl-screw (7-diethylamino coumarin), N-phenyl-N-ethyl ethanolamine, N-phenyl ethanolamine, N-tolyl diethanolamine, N-phenyl ethanolamine, Dimethylamino isoamyl benzoate, diethylamino isoamyl benzoate, 3-phenyl-5-benzoyl thio-tetrazole, 1-phenyl-5-ethoxycarbonyl thio-tetrazole, etc. are raised. this invention -- these -- one sort -- or two or more sorts can be used. In addition, there are some sensitizers which can be used also as a photopolymerization initiator. When adding a sensitizer to the photosensitive paste of this invention, the addition is usually 0.1 - 2 % of the weight more preferably 0.05 to 5% of the weight to a reactant component. If there are too few amounts of a sensitizer, the effectiveness of raising photosensitivity will not be demonstrated, but if there are too many amounts of a sensitizer, there is a possibility that the survival rate of the exposure section may become small too much.

[0046] Polymerization inhibitor is added in order to raise the thermal stability at the time of preservation. As a concrete example of polymerization inhibitor, the monoester ghost of a hydroquinone and a hydroquinone, an N-nitroso diphenylamine, phenothiazin, a p-t-butyl catechol, N-N phenylnaphthylamine, 2, 6-G t-butyl-p-methyl phenol, clo RANIRU, pyrogallol, etc. are mentioned. When adding polymerization inhibitor, the addition is usually 0.001 - 1 % of the weight during a photosensitive paste.

[0047] As a concrete example of a plasticizer, dibutyl phthalate, dioctyl phthalate, a polyethylene glycol, a glycerol, etc. are raised.

[0048] An antioxidant is added in order to prevent oxidation of the acrylic copolymer at the time of preservation. As a concrete example of an anti-oxidant, 2,6-di-t-butyl-p-cresol, Butyl-ized hydroxyanisole, 2, 6-G t-4-ethylphenol, 2,2-methylene bis - (4-methyl-6-t-butylphenol), 2,2-methylene bis - (4-ethyl-6-t-butylphenol), 4 and 4-screw - (3-methyl-6-t-butylphenol), 1 and 1, 3-tris - (2-methyl-6-t-butylphenol), 1, 1, 3-tris-(2-methyl-4-hydroxy-t-buthylphenyl) butane, Bis[3 and 3-screw-(4-hydroxy-3-t-buthylphenyl) butyric acid] glycol ester, dilauryl CHIOJI propionate, triphenyl phosphite, etc. are mentioned. When adding an

antioxidant, the addition of the addition is usually 0.001 - 1 % of the weight during a paste.

[0049] An organic solvent may be added to the photosensitive paste of this invention to adjust the viscosity of a solution. As an organic solvent used at this time, the mixture of organic solvents containing one or more of sorts of these [methyl Cellosolve, ethylcellosolve, butyl cellosolve, a methyl ethyl ketone, dioxane, an acetone, a cyclohexanone, cyclopentanone, isobutyl alcohol, isopropyl alcohol, a tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, gamma-butyrolactone, a bromobenzene, a chlorobenzene, dibromo benzene, a dichlorobenzene, a BUROMO benzoic acid, a chloro benzoic acid, etc. and] is used.

[0050] With 3 rollers or a kneading machine, to homogeneity, mixed distribution is carried out and a photosensitive paste usually produces them, after preparing various components, such as a non-subtlety particle, an ultraviolet-rays extinction agent, photosensitive polymer, a photosensitive monomer, a photopolymerization initiator, a glass frit, and a solvent, so that it may become a predetermined presentation. Although the viscosity of a paste is suitably adjusted by addition rates, such as a non-subtlety particle, a thickener, an organic solvent, a plasticizer, and a suspending agent, the range is 2000-200,000cps (centipoise). For example, when performing spreading to a glass substrate with a spin coat method in addition to screen printing, 2000-5000cps is desirable. In order to apply once with screen printing and to obtain 10-20 micrometers of thickness, 50,000-200,000cps is desirable.

[0051] Next, although an example which performs pattern processing using a photosensitive paste is explained, this invention is not limited to this.

[0052] A photosensitive paste is applied to complete spreading or a partial target on a glass substrate or the substrate of the ceramics. as the method of application, it has come out to use well-known approaches, such as screen-stencil, a bar coating machine, and a roll coater. Spreading thickness can be adjusted by choosing the count of spreading, the mesh of a screen, and the viscosity of a paste.

[0053] When applying a paste on a glass substrate here, in order to raise the adhesion of a substrate and the spreading film, surface treatment of a substrate can be performed. As surface-preparation liquid, a silane coupling agent, for example, vinyl trichlorosilane, Vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, tris-(2-methoxyethoxy) vinylsilane, Gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, gamma-(methacryloxypropyl) trimethoxysilane, gamma (2-aminoethyl) aminopropyl trimethoxysilane, gamma-chloropropyltrimetoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, etc. are an organic metal, for example, organic titanium, or organic aluminium, an organic zirconium, etc. What diluted the silane coupling agent or the organic metal with an organic solvent, for example, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, butyl alcohol, etc. to 0.1 - 5% of concentration is used. Next, after applying this surface treatment liquid to homogeneity on a substrate by a spinner etc., from from [after / the surface treatment of is possible by drying for 10 - 60 minutes at 80-140 degrees C / applying], mask exposure is carried out using a photo mask. The mask to be used selects either a negative mold or a positive type according to the class of photosensitive organic component. Under the present circumstances, although a near ultraviolet ray, ultraviolet rays, an electron ray, an X-ray, etc. are mentioned, the activity light source used has desirable ultraviolet rays in these, and a low pressure mercury lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a halogen lamp, germicidal lamp glass, etc. can be used for it as that light source. An ultrahigh pressure mercury lamp is suitable also in these. Exposure conditions are 5 - 100 mW/cm², although it changes with spreading thickness. Exposure is performed for 1 - 30 minutes using the ultrahigh pressure mercury lamp of an output.

[0054] After applying a photosensitive paste, a pattern configuration can be improved by preparing an oxygen screen in the front face. The film of PVA is mentioned as an example of an oxygen screen. After the formation approach of the PVA film applies to homogeneity on a substrate the water solution whose

concentration is 0.5 - 5 % of the weight by approaches, such as a spinner, the desirable solution concentration of PVA is 1 - 3 % of the weight for 10 - 60 minutes at 70-90 degrees C. If it is in this range, sensibility will improve further. As for sensibility improving by PVA spreading, the following reason is presumed. That is, in case a reactant component carries out the photoreaction, if there is oxygen in air, it will be thought that the sensibility of photo-curing is blocked, but since excessive oxygen can be intercepted if there is film of PVA and sensibility improves at the time of exposure, it is desirable. The methyl cellulose of a transparent polymer, for example, a cellulose type, etc. can be used by water solubility in addition to PVA.

[0055] After exposure, although negatives are developed using a developer, it carries out with dip coating or a spray method in this case. The organic solvent which can dissolve the organic component under photosensitive paste can be used for a developer. Moreover, water may be added in the range in which the solvent power is not lost by this organic solvent. When the compound which has a carboxyl group during a photosensitive paste exists, negatives can be developed in an alkali water solution. Although metal alkali water solutions, such as a sodium hydroxide and a calcium-hydroxide water solution, can be used as an alkali water solution, since having used the organic alkali water solution tends to remove an alkali component at the time of baking, it is desirable. A well-known amine compound can be used as organic alkali. Specifically, tetramethylammonium hydroxide, trimethyl benzyl ammonium hydroxide, monoethanolamine, diethanolamine, etc. are mentioned. The concentration of an alkali water solution is usually 0.1 - 5 % of the weight more preferably 0.01 to 10% of the weight. Without removing an unexposed part, if alkali concentration is too low, if alkali concentration is too high, no possibility of making the pattern section exfoliating and making the exposure section corroding is easy to be.

[0056] Next, it calcinates with a firing furnace. Although a firing environments and temperature change with classes of a paste or substrate, they are usually calcinated in air or nitrogen-gas-atmosphere mind. Burning temperature is

performed at 400-1000 degrees C. When silver is used as the case where pattern processing is carried out, or a non-subtlety particle, on a glass substrate, it calcinates by holding for 10 - 60 minutes at the temperature of 520-610 degrees C.

[0057] Moreover, 50-300-degree-C heating process may be introduced for the object of desiccation and a preliminary reaction in process [more than].

[0058]

[Example] An example is used for below and this invention is concretely explained to it. However, definition is not carried out for this invention to this. In addition, the concentration in an example and the example of a comparison (%) is weight %.

[0059] The example created the photosensitive paste which consists of a non-subtlety particle and a photosensitive organic component. It dissolved first, heating each component of a photosensitive organic component at 80 degrees C, and the creation procedure created the paste by adding a non-subtlety particle and kneading with a kneading machine after that. The non-subtlety particle coated the antigelling agent beforehand.

[0060] Next, after applying with screen printing on the soda glass substrate of 30cm angle so that it may become the spreading thickness of 100 micrometers by spreading 3 times, it dried at 80 degrees C for 30 minutes. However, there were some to which it gels depending on a paste and printing becomes impossible. Then, it evaluated whether it would be in the condition that it can print one day, three days, and seven days after. About the object which was able to be printed, exposure and development were performed by the following approaches.

[0061] Next, it exposed using the mask. A mask is a chromium mask designed so that the pattern formation of the shape of pitch 220micrometer, the line breadth of 60 micrometers, and a stripe might become possible. Exposure is 2 50mW/cm. The ultrahigh pressure mercury lamp of an output performed ultraviolet-rays exposure.

[0062] Then, negatives were developed by being immersed in 1% water solution

of monoethanolamine. Furthermore, it calcinated in 580-degree-C 1 hour after drying the obtained glass substrate at 120 degrees C for 1 hour.

[0063] Assessment of pattern workability observed the pattern configuration (line breadth [of 50 micrometers] x height [of 80 micrometers] and pitch 220micrometer is a target) by electron microscope observation.

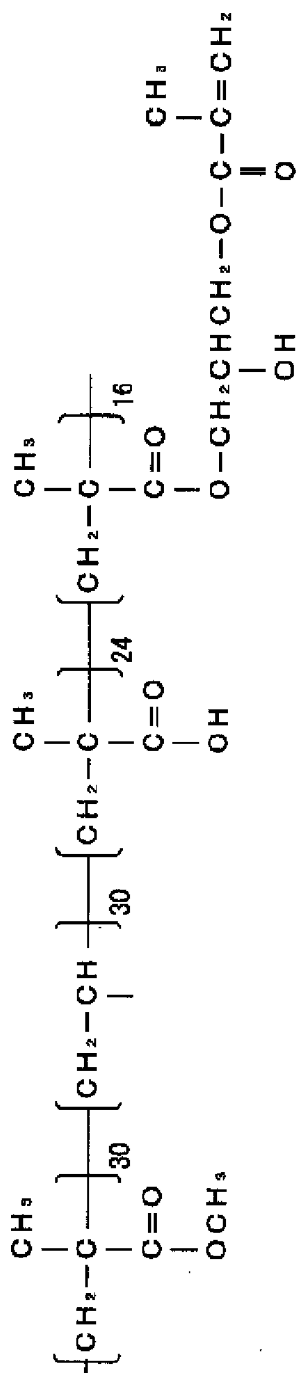
[0064] The presentation of the photosensitive paste of this example is shown.

| | | |
|---------|--------------------|---------|
| ガラス微粒子 | : 下記参照 | 80.0重量部 |
| 感光性モノマー | : TMPTA | 6.7重量部 |
| 感光性ポリマー | : ポリマー1 | 13.3重量部 |
| 光重合開始剤 | : MTPMP | 2.0重量部 |
| 紫外線吸光剤 | : スダン | 0.1重量部 |
| 増感剤 | : DET | 2.0重量部 |
| 増感助剤 | : EPA | 1.0重量部 |
| 可塑剤 | : DBP | 1.7重量部 |
| 増粘剤 | : SiO ₂ | 0.6重量部 |
| 有機溶媒 | : γ -BL | 18.3重量部 |
| | BEEA | 3.4重量部 |

[0065] The abbreviated name in a table is shown below.

(The figure in polymer structure shows the configuration mole ratio of each monomer)

TMPTA:trimethylolpropane triacrylate polymer 1: -- [Formula 1]



MTPMP: 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2, 4-diethyl thioxan ton - morpholino propane -1 Sudan : Azo dye, C₂₄H₂₀N₄ O DET : EPA : p-dimethylamino ethyl benzoate ester DBP : Dibutyl phthalate Gamma-BL : The weight of an antigelling agent is gamma-butyrolactone BEEA : Included in 2-(2-butoxyethoxy) ethyl acetate, however the weight of glass particles. The amount

which coated the antigelling agent is 0.01 - 0.5 % of the weight to glass powder, and the comparison was shown in the example 6 from the example 1 in a table 1. A table 1 showed benzotriazol.

[0066] Moreover, in a table 2, with the 0.4 % of the weight of the amounts of coatings, the organic compound with various triazole structures compared, and it was shown in the example 14 from the example 7.

[0067] The presentation of the glass particles of this example is as follows.

Bi 2O₃ : 37 % of the weight B₂ O₃ : 14 % of the weight SiO₂ : 17 % of the weight ZnO : 16 % of the weight BaO : 8-% of the weight aluminum 2O₃ : 4-% of the weight Na₂ O : 4 % of the weight [a table 1]

表 1

| | ゲル化防止剤 (ベンゾトリアゾール) のコーティング量 | 1 日後 | 3 日後 | 7 日後 |
|-------|-----------------------------------|------|------|------|
| 実施例 1 | 0. 0 1 % | △ | × | × |
| 実施例 2 | 0. 1 % | ○ | △ | × |
| 実施例 3 | 0. 2 % | ○ | △ | △ |
| 実施例 4 | 0. 3 % | ○ | ○ | △ |
| 実施例 5 | 0. 4 % | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 6 | 0. 5 % | ○ | ○ | ○ |

○ : 良好なパターンが得られるペーストの状態であった。

△ : 印刷は可能であったが、現像不良のために良好なパターンが得られないペーストの状態であった。

× : ペーストが、既に印刷が不可能な状態であった。

[A table 2]

表 2

| | アゾール化合物 | 1 日後 | 3 日後 | 7 日後 |
|--------|-----------------------------|------|------|------|
| 実施例 7 | ベンゾトリアゾール (1H-ベンゾトリアゾール) | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 8 | インダゾール | ○ | × | × |
| 実施例 9 | ベンズイミダゾール | ○ | △ | × |
| 実施例 10 | イントール | △ | × | × |
| 実施例 11 | ナフトリアゾール | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 12 | 1, 2, 4-トリアゾール | ○ | △ | × |
| 実施例 13 | 1-メチルベンゾトリアゾール | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 14 | カルボキシ-1H-ベンゾトリアゾール | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 15 | トリムトリアゾール | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 16 | クロロ-1H-ベンゾトリアゾール | ○ | ○ | ○ |

○：良好なパターンが得られるペーストの状態であった。

△：印刷は可能であったが、現像不良のために良好なパターンが得られないペーストの状態であった。

×

[0068]

[Effect of the Invention] With the antigelling agent of this invention, the photosensitive paste in which pattern processing of a high aspect ratio and high degree of accuracy is possible can use it now for stability. By this, pattern processing of thick films, such as a display and a circuit ingredient, and high degree of accuracy is attained, and improvement in minute nature and simplification of a process are attained.

[0069] Especially, the septum of the plasma display panel of high degree of accuracy can be formed simple.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-218508

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 8 月 19 日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|----------------|--------|
| G 0 3 F 7/004 | 5 0 1 | | G 0 3 F 7/004 | 5 0 1 |
| C 0 3 C 3/089 | | | C 0 3 C 3/089 | |
| | | | 8/02 | |
| | | | 8/14 | |
| G 0 2 F 1/1333 | | | G 0 2 F 1/1333 | |

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平8-22794 | (71) 出願人 | 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 |
| (22) 出願日 | 平成8年(1996)2月8日 | (72) 発明者 | 真多 淳二 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 |
| | | (72) 発明者 | 井口 雄一朗 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 |
| | | (72) 発明者 | 正木 孝樹 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 |

(54) 【発明の名称】 感光性ペースト

(57) 【要約】

【課題】高アスペクト比かつ高精度のパターン加工を可能にする感光性ペーストを安定して提供する。

【解決手段】無機微粒子と感光性有機成分とアゾール構造を持つ化合物を含むことを特徴とする感光性ペースト。

【特許請求の範囲】

【請求項1】無機微粒子と感光性有機成分とアゾール構造を持つ化合物を含むことを特徴とする感光性ペースト。

【請求項2】無機微粒子の50重量%以上にガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項1の感光性ペースト。

【請求項3】ガラス微粒子として、ガラス転移温度(T_g)が400～550℃のガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項2の感光性ペースト。

【請求項4】ガラス微粒子として、酸化ビスマスもしくは酸化鉛を5～50重量%含有するガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項2の感光性ペースト。

【請求項5】ガラス微粒子が、酸化物換算表記で

| | |
|--------------------------------|---------|
| SiO ₂ | 3～60重量% |
| BaO | 0～25重量% |
| B ₂ O ₃ | 5～40重量% |
| Bi ₂ O ₃ | 5～50重量% |
| ZnO | 2～40重量% |
| Al ₂ O ₃ | 0～10重量% |

の成分を含有するガラス微粒子を用いることを特徴とする請求項2の感光性ペースト。

【請求項6】ガラス微粒子として、球形率80個数%以上のガラス微粒子を50重量%以上用いることを特徴とする請求項2の感光性ペースト。

【請求項7】アゾール構造を持つ化合物で処理した無機微粒子を用いることを特徴とする請求項1の感光性ペースト。

【請求項8】アゾール構造を持つ化合物として、ベンゾトリアゾールを用いることを特徴とする請求項1の感光性ペースト。

【請求項9】プラズマディスプレイやプラズマアドレス液晶ディスプレイの隔壁形成に用いることを特徴とする請求項1の感光性ペースト。

【請求項10】紫外線吸光剤を0.05～5重量%含有することを特徴とする請求項1の感光性ペースト。

【請求項11】ベンゾトリアゾールで表面処理を行ったガラス粉末を50重量%以上含むことを特徴とするプラズマディスプレイの隔壁形成用感光性ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な感光性ペーストに関する。

【0002】本発明の感光性ペーストは、ディスプレイ、回路材料等のパターン加工に用いられる。

【0003】

【従来の技術】近年、回路材料やディスプレイにおいて、小型・高精細化が進んでおり、それに伴って、パターン加工技術も技術向上が望まれている。特に、コンピュータのCPU等に用いるグリーンシートやプラズマ

ディスプレイパネルの隔壁形成には、高精度であることと共に、高アスペクト比のパターン加工が可能な材料が望まれている。

【0004】従来、無機材料のパターン加工を行う場合、無機粉末と有機バインダーからなるペーストによるスクリーン印刷が多く用いられている。しかしながらスクリーン印刷は精度の高いパターンが形成できないという欠点があった。

【0005】この問題を改良する方法として、特開平1-296534号公報、特開平2-165538号公報、特開平5-342992号公報では、感光性ペーストを用いてフォトリソグラフィ技術に形成する方法が提案されている。しかしながら、感光性ペーストの感度や解像度が低いために高アスペクト比、高精細の隔壁が得られないために、例えば80μmを越えるような厚みのものをパターン加工する場合、複数回の加工工程（スクリーン印刷・露光・現像）を必要とするため、工程が長くなる欠点があった。

【0006】また、特開平2-165538号公報では、感光性ペーストを転写紙上にコーティングした後、転写フィルムをガラス基板上に転写して隔壁を形成する方法が、特開平3-57138号公報では、フォトレジスト層の溝に誘電体ペーストを充填して隔壁を形成する方法がそれぞれ提案されている。また特開平4-109536号公報では、感光性有機フィルムを用いて隔壁を形成する方法が提案されている。しかしながら、これらの方法では、転写フィルムやフォトレジストあるいは有機フィルムを必要とするために工程が増えるという問題点があった。また、高精細度や高アスペクト比を有する隔壁を得るには至っていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは高アスペクト比かつ高精度のパターン加工性を可能にする感光性ペーストを鋭意検討したが、用いる無機微粒子の種類によっては有機成分と反応することによって、ゲル化が進行し、ペーストが増粘によって使用できなくなる場合がある。

【0008】本発明は、このような感光性ペーストのゲル化を抑制し、安定に使用でき、高アスペクト比かつ高精度のパターン加工性を可能にする感光性ペーストを得ることにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、無機微粒子と感光性化合物を含む有機成分を必須成分とする感光性ペースト中にベンゾトリアゾール構造を持つ化合物を導入することを特徴とする感光性ペーストにより達成される。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明に用いるアゾール構造を持つ化合物とは、ピロール構造、イミダゾール構造、ピラ

ゾール構造、トリアゾール構造等のアゾール構造を有する化合物で、具体的には、ベンゾトリアゾール、ナフトトリアゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、インドール、もしくはこれらのベンゼン環部分にメチル基、カルボキシル基、クロロ基などの置換基を有する化合物、また1, 2, 4-トリアゾールなどがあるが、特にベンゾトリアゾールを用いることが好ましい。

【0011】これらの化合物を用いる場合、ガラス微粒子の0.01～5重量%程度用いることが好ましい。より好ましくは、ガラス微粒子の0.05～1重量%である。

【0012】さらに、ゲル化防止剤の混入の仕方については、ペースト作成時に添加しても効果があるが、予めガラス微粒子表面上にコーティングしておく、より一層の効果が認められる。コーティングは、ゲル化防止剤溶液にガラス微粒子を浸漬させ、溶媒をとばすことで得られる。溶媒としては酢酸メチル、酢酸エチル、メタノール、エタノールを用い、20～30℃で風乾することが望ましい。その後70～90℃で12時間以上加熱処理を施すとより好ましい。

【0013】本発明の隔壁形成用感光性ペーストは上記のゲル化防止剤で表面処理したガラス粉末を50重量%以上含むことが好ましい。

【0014】本発明に用いる無機微粒子とは、一般的に電子材料に用いられる、ガラスや金属（金、白金、銀、銅、ニッケル、アルミ、パラジウム、タングステン、酸化ルテニウム等）の微粒子であり、本発明において特に有用となるのは、ガラス微粒子である。無機微粒子の50重量%以上にガラス微粒子を用いることが好ましい。

【0015】ガラス微粒子としては、公知のものであれば、特に限定はないが、酸化ビスマスもしくは酸化鉛を5～50重量%含むガラス微粒子の場合、加工性に優れる。

【0016】酸化ビスマスを含むガラス組成として、酸化物換算表記で

| | |
|--------------------------------|---------|
| SiO ₂ | 3～60重量% |
| BaO | 0～25重量% |
| Al ₂ O ₃ | 0～10重量% |
| B ₂ O ₃ | 5～40重量% |
| Bi ₂ O ₃ | 5～50重量% |
| ZnO | 2～40重量% |

の組成範囲からなるものを90重量%以上含有することが好ましい。

【0017】また、ガラス粉末中に、Li₂O、CaO、TiO₂、ZrO₂などを含有することができ、その量は0～20重量%であることが好ましい。また、Na₂O、K₂O、Y₂O₃などの酸化物金属をあまり含まないことが好ましい。微量含有した場合にも5重量%以下であることが好ましい。

【0018】ガラス粉末中の組成としては、SiO₂は3～60重量%の範囲で配合することが好ましく、3重量%未満の場合はガラス層の緻密性、強度や安定性が低下し、またガラス基板と熱膨張係数のミスマッチが起こり、所望の値から外れる。また60重量%以下にすることによって、熱軟化点が低くなり、ガラス基板への焼き付けが可能になるなどの利点がある。

【0019】B₂O₃は5～40重量%の範囲で配合することによって、電気絶縁性、強度、熱膨張係数、絶縁層の緻密性などの電気、機械および熱的特性を向上することができる。また、40重量%を越えるとガラスの安定性が低下する。

【0020】Bi₂O₃もしくはPbO5～50重量%、さらには10～50重量%の範囲で配合することが好ましい。10重量%未満ではガラスペーストをガラス基板上に焼付けする時に、焼付け温度を制御するのに効果が少ない。50重量%を越えるとガラスの耐熱温度が低くなり過ぎてガラス基板上への焼き付けが難しくなる。

【0021】ZnOは2～40重量%の範囲で配合することが好ましい。40重量%を越えると、ガラス基板上に焼付けする温度が低くなり過ぎて制御できなくなり、また絶縁抵抗が低くなるので好ましくない。

【0022】上記において使用されるガラス粉末粒子径は、作製しようとするパターン形状を考慮して選ばれるが、50重量%粒子径が0.1～10μmが好ましい。

【0023】また、発明者らは、ガラス微粒子として、形状が球状であるガラス微粒子を用いることによって、高アスペクト比のパターンニングが可能であることを見いだした。

【0024】この場合に用いるガラス微粒子としては、50重量%粒子径が1.0～7μm、10重量%粒子径が0.4～2μm、90重量%粒子径が4～10μm、比表面積0.2～3.0m²/gのガラス微粒子が適している。さらに、球形率80個数%以上のガラス微粒子を50重量%以上用いることが好ましい。

【0025】ガラス基板上にパターン加工を行う場合に用いるガラス微粒子のガラス転移温度(T_g)は、350～470℃であるのが好ましい。

【0026】本発明において使用される感光性有機成分とは、ペースト中の感光性を有する化合物を含む有機成分（ペーストから無機成分を除いた部分）のことである。

【0027】感光性有機成分には、感光性モノマー、感光性オリゴマー、感光性ポリマーのうち少なくとも1種類から選ばれる反応性成分、および、バインダー、光重合開始剤、紫外線吸光剤、増感剤、増感助剤、重合禁止剤、可塑剤、増粘剤、有機溶媒、酸化防止剤、分散剤、有機あるいは無機の沈殿防止剤などの添加剤成分を加え

ることも行われる。

【0028】本発明に用いる感光性ペーストに関しては、反応性成分の含有率が感光性有機成分中の10重量%以上であることが光に対する感度の点で好ましい。さらには、30重量%以上であることが好ましい。

【0029】反応性成分としては、光不溶化型のものと光可溶化型のものがあり、光不溶化型のものとして、

(1) 分子内に不飽和基などを1つ以上有する官能性のモノマー、オリゴマー、ポリマーを含有するもの

(2) 芳香族ジアゾ化合物、芳香族アジド化合物、有機ハロゲン化合物などの感光性化合物を含有するもの

(3) ジアゾ系アミンとホルムアルデヒドとの縮合物などいわゆるジアゾ樹脂といわれるもの

等がある。また、光可溶型のものとしては、

(1) ジアゾ化合物の無機塩や有機酸とのコンプレックス、キノンジアゾ類を含有するもの

(2) キノンジアゾ類を適当なポリマーバインダーと結合させた、例えばフェノール、ノボラック樹脂のナフトキノン1、2-ジアジド-5-スルホン酸エステル等がある。

【0030】本発明において用いる反応性成分は、上記のすべてのものを用いることができるものの、(1)が最も簡便な感光性ペーストである。

【0031】この場合用いる反応性モノマーとしては、炭素-炭素不飽和結合を持つ化合物で、その具体的な例として、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、アリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシトリエチレングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、グリセロールアクリレート、グリシジルアクリレート、ヘプタデカフロロデシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボニルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、イソデキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、オクタフロロペンチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、トリフロロエチルアクリレート、アリル化シクロヘキシルジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレ-

ト、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパントラアクリレート、グリセロールジアクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アクリルアミド、アミノエチルアクリレートおよび上記化合物の分子内のアクリレートを一部もしくはすべてをメタクリレートに変えたもの、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1-ビニル-2-ピロリドンなどが挙げられる。

【0032】本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。これら以外に、不飽和カルボン酸を加えることによって、感光後の現像性を向上することができる。不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、またはこれらの酸無水物などがあげられる。

【0033】一方、感光性オリゴマーや感光性ポリマーとしては、前述の反応性モノマーや、ベンゼン環、ナフタレン環などの芳香環を有するメタクリレートモノマーもしくはアクリレートモノマー、具体的には、フェニル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、1-ナフチル(メタ)アクリレート、2-ナフチル(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-プロピレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート、チオフェノール(メタ)アクリレート、ベンジルメルカプタン(メタ)アクリレート、また、これらの芳香環の水素原子のうち、1~5個を塩素または臭素原子に置換したモノマー、もしくは、スチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、塩素化スチレン、臭素化スチレン、 α -メチルスチレン、塩素化 α -メチルスチレン、臭素化 α -メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレンのうち少なくとも1種類を重合して得られたオリゴマーやポリマーを用いることができる。

【0034】重合する際に、これらのモノマーの含有率が10重量%以上、さらに好ましくは35重量%以上になるように、他の反応性のモノマーを共重合することができる。共重合するモノマーとしては、前述の炭素-炭素不飽和結合を持つ化合物を用いることができる。

【0035】また、不飽和カルボン酸を共重合することによって、感光後の現像性を向上することができる。不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、

フマル酸、ビニル酢酸、またはこれらの酸無水物などがあげられる。

【0036】こうして得られた側鎖にカルボキシル基を有するポリマーもしくはオリゴマーの酸価(AV)は50~180、さらには70~140の範囲が好ましい。酸価が50未満、もしくは、180を越えると現像許容幅が狭くなり、高精細なパターンが得られにくい。

【0037】以上示した、ポリマーもしくはオリゴマーに対して、光反応性基を側鎖または分子末端に付加させることによって、感光性を付与することができる。好ましい光反応性基は、エチレン性不飽和基を有するものである。エチレン性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基などがあげられる。

【0038】このような側鎖をオリゴマーやポリマーに付加させる方法は、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドを付加反応させて作る方法がある。

【0039】グリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトニルグリシジリエーテル、クロトン酸グリシジリエーテル、イソクロトン酸グリシジリエーテルなどがあげられる。

【0040】イソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物としては、(メタ)アクリロイルイソシアネート、(メタ)アクリロイルエチルイソシアネート等がある。また、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドは、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して0.05~1モル当量付加させることが好ましい。

【0041】本発明において用いられる感光性ペースト中に、バインダー、光重合開始剤、紫外線吸光剤、増感剤、増感助剤、重合禁止剤、可塑剤、増粘剤、有機溶媒、酸化防止剤、分散剤、有機あるいは無機の沈殿防止剤などの添加剤成分を加えることも行われる。

【0042】バインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、 α -メチルスチレン重合体、ブチルメタクリレート樹脂などがあげられる。

【0043】光重合開始剤としての具体的な例として、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4-ビス(ジメチルアミン)ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2,

2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニル-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、*p*-*tert*-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジル、ベンジルジメチルケタノール、ベンジル-2-メトキシエチルアセタール、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、2-*tert*-ブチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、 β -クロルアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンゾスベロン、メチレンアントロン、4-アジドベンザルアセトフェノン、2,6-ビス(*p*-アジドベンジリデン)シクロヘキサノン、2,6-ビス(*p*-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、2-フェニル-1,2-ブタジオン-2-(*o*-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-プロパノ-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1,3-ジフェニル-プロパントリオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシ-プロパントリオン-2-(*o*-ベンゾイル)オキシム、ミヒラーケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、ナフトレンスルホニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、*N*-フェニルチオアクリドン、4,4-アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホルフィン、カンファーキノン、四臭素化炭素、トリプロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾインおよびエオシン、メチレンブルーなどの還元性の色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミンなどの還元剤の組合せなどがあげられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。光重合開始剤は、反応性成分にに対し、0.05~10重量%の範囲で添加され、より好ましくは、0.1~5重量%である。重合開始剤の量が少なすぎると、光感度が不良となり、光重合開始剤の量が多すぎれば、露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0044】有機染料からなる紫外線吸光剤を添加することも有効である。紫外線吸収効果の高い吸光剤を添加することによって高アスペクト比、高精細、高解像度が得られる。紫外線吸光剤としては有機系染料からなるものが用いられ、中でも350~450nmの波長範囲で高UV吸収係数を有する有機系染料が好ましく用いられる。具体的には、アゾ系染料、アミノケトン系染料、キサンテン系染料、キノリン系染料、アミノケトン系染料、アントラキノン系、ベンゾフェノン系、ジフェニルシアノアクリレート系、トリアジン系、*p*-アミノ安息香酸系染料などが使用できる。有機系染料は吸光剤として添加した場合にも、焼成後の絶縁膜中に残存しない

吸光剤による絶縁膜特性の低下を少なくできるので好ましい。これらの中でもアゾ系およびベンゾフェノン系染料が好ましい。有機染料の添加量は0.05～5重量部が好ましい。0.05重量%以下では紫外線吸光剤の添加効果が減少し、5重量%を越えると焼成後の絶縁膜特性が低下するので好ましくない。より好ましくは0.15～1重量%である。有機顔料からなる紫外線吸光剤の添加方法の一例を上げると、有機顔料を予め有機溶媒に溶解した溶液を作製し、次に該有機溶媒中にガラス粉末を混合後、乾燥することによってできる。この方法によってガラス粉末の個々の粉末表面に有機の膜をコートしたいわゆるカプセル状の粉末が作製できる。

【0045】増感剤は、高感度を向上させるために添加される。増感剤の具体例としては、2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,3-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタノン、2,6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、ミヒラケトン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、p-ジメチルアミノシナミリデンインダノン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)-イソナフトチアゾール、1,3-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)アセトン、1,3-カルボニル-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)アセトン、3,3-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリン)、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、3-フェニル-5-ベンゾイルチオ-テトラゾール、1-フェニル-5-エトキシカルボニルチオ-テトラゾールなどがあげられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。なお、増感剤の中には光重合開始剤としても使用できるものがある。増感剤を本発明の感光性ペーストに添加する場合、その添加量は反応性成分に対して通常0.05～5重量%、より好ましくは0.1～2重量%である。増感剤の量が少なすぎれば光感度を向上させる効果が発揮されず、増感剤の量が多すぎれば露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0046】重合禁止剤は、保存時の熱安定性を向上させるために添加される。重合禁止剤の具体的な例としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンのモノエステル化物、N-ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、p-ト-ブチルカテコール、N-フェニルナフチルアミン、2,6-ジ-ト-ブチル-p-メチルフェノール、クロラニール、ピロガロールなどが挙げられる。重合禁止剤

を添加する場合、その添加量は、感光性ペースト中に、通常、0.001～1重量%である。

【0047】可塑剤の具体的な例としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ポリエチレングリコール、グリセリンなどがあげられる。

【0048】酸化防止剤は、保存時におけるアクリル系共重合体の酸化を防ぐために添加される。酸化防止剤の具体的な例として2,6-ジ-ト-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-ト-4-エチルフェノール、2,2-メチレン-ビス-(4-メチル-6-ト-ブチルフェノール)、2,2-メチレン-ビス-(4-エチル-6-ト-ブチルフェノール)、4,4-ビス-(3-メチル-6-ト-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス-(2-メチル-6-ト-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-ト-ブチルフェニル)ブタン、ビス[3,3-ビス-(4-ヒドロキシ-3-ト-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、ジラウリルチオジプロピオナート、トリフェニルホスファイトなどが挙げられる。酸化防止剤を添加する場合、その添加量は通常、添加量は、ペースト中に、通常、0.001～1重量%である。

【0049】本発明の感光性ペーストには、溶液の粘度を調整したい場合、有機溶媒を加えてもよい。このとき使用される有機溶媒としては、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、γ-ブチロラクトン、ブロモベンゼン、クロロベンゼン、ジブロモベンゼン、ジクロロベンゼン、ブロモ安息香酸、クロロ安息香酸などやこれらのうちの1種以上を含有する有機溶媒混合物が用いられる。

【0050】感光性ペーストは、通常、無機微粒子、紫外線吸光剤、感光性ポリマー、感光性モノマー、光重合開始剤、ガラスフリットおよび溶媒等の各種成分を所定の組成となるように調合した後、3本ローラや混練機で均質に混合分散し作製する。ペーストの粘度は無機微粒子、増粘剤、有機溶媒、可塑剤および沈殿防止剤などの添加割合によって適宜調整されるが、その範囲は2000～20万cps(センチ・ポイズ)である。例えばガラス基板への塗布をスクリーン印刷法以外にスピンコート法で行う場合は、2000～5000cpsが好ましい。スクリーン印刷法で1回塗布して膜厚10～20μmを得るには、5万～20万cpsが好ましい。

【0051】次に、感光性ペーストを用いてパターン加工を行う一例について説明するが、本発明はこれに限定されない。

【0052】ガラス基板もしくはセラミックスの基板の上に、感光性ペーストを全面塗布、もしくは部分的に塗

布する。塗布方法としては、スクリーン印刷、バーコーター、ロールコーター等公知の方法を用いることができる。塗布厚みは、塗布回数、スクリーンのメッシュ、ペーストの粘度を選ぶことによって調整できる。

【0053】ここでペーストをガラス基板上に塗布する場合、基板と塗布膜との密着性を高めるために基板の表面処理を行うことができる。表面処理液としてはシランカップリング剤、例えばビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリスー(2-メトキシエトキシ)ビニルシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシランなどあるいは有機金属例えば有機チタン、有機アルミニウム、有機ジルコニウムなどである。シランカップリング剤あるいは有機金属を有機溶媒例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどで0.1~5%の濃度に希釈したものをを用いる。次にこの表面処理液をスピナーなどで基板上に均一に塗布した後、80~140℃で10~60分間乾燥する事によって表面処理ができる塗布した上から、フォトマスクを用いて、マスク露光する。用いるマスクは、感光性有機成分の種類によって、ネガ型もしくはポジ型のどちらかを選定する。この際使用される活性光源は、たとえば、近紫外線、紫外線、電子線、X線などが挙げられるが、これらの中で紫外線が好ましく、その光源としてはたとえば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ハロゲンランプ、殺菌灯などが使用できる。これらのなかでも超高圧水銀灯が好適である。露光条件は塗布厚みによって異なるが、5~100mW/cm²の出力の超高圧水銀灯を用いて1~30分間露光を行なう。

【0054】感光性ペーストを塗布した後に、その表面に酸素遮蔽膜を設けることによって、パターン形状を向上することができる。酸素遮蔽膜の一例としては、PVAの膜が挙げられる。PVA膜の形成方法は濃度が0.5~5重量%の水溶液をスピナーなどの方法で基板上に均一に塗布した後に70~90℃で10~60分間好ましいPVAの溶液濃度は、1~3重量%である。この範囲にあると感度が一層向上する。PVA塗布によって感度が向上するのは次の理由が推定される。すなわち反応性成分が光反応する際に、空気中の酸素があると光硬化の感度を妨害すると考えられるが、PVAの膜があると余分な酸素を遮断できるので露光時に感度が向上するので好ましい。PVA以外に水溶性で、透明なポリマー例えばセルロース系のメチルセルロースなども使用できる。

【0055】露光後、現像液を使用して現像を行なうが、この場合、浸漬法やスプレー法で行なう。現像液は、感光性ペースト中の有機成分が溶解可能である有機溶媒を使用できる。また該有機溶媒にその溶解力が失われない範囲で水を添加してもよい。感光性ペースト中にカルボキシル基を持つ化合物が存在する場合、アルカリ水溶液で現像できる。アルカリ水溶液として水酸化ナトリウムや水酸化カルシウム水溶液などのような金属アルカリ水溶液を使用できるが、有機アルカリ水溶液を用いた方が焼成時にアルカリ成分を除去しやすいので好ましい。有機アルカリとしては、公知のアミン化合物を用いることができる。具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどが挙げられる。アルカリ水溶液の濃度は通常0.01~10重量%、より好ましくは0.1~5重量%である。アルカリ濃度が低すぎれば未露光部が除去されずに、アルカリ濃度が高すぎれば、パターン部を剥離させ、また露光部を腐食させるおそれがあり良くない。

【0056】次に焼成炉にて焼成を行う。焼成雰囲気や温度はペーストや基板の種類によって異なるが、通常は空気中もしくは窒素雰囲気中で焼成する。焼成温度は400~1000℃で行う。ガラス基板上にパターン加工する場合や無機微粒子として銀を用いた場合は、520~610℃の温度で10~60分間保持して焼成を行う。

【0057】また、以上の工程中に、乾燥、予備反応の目的で、50~300℃加熱工程を導入しても良い。

【0058】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて、具体的に説明する。ただし、本発明はこれに限定はされない。なお、実施例、比較例中の濃度(%)は重量%である。

【0059】実施例は、無機微粒子および感光性有機成分からなる感光性ペーストを作成した。作成手順は、まず、感光性有機成分の各成分を80℃に加熱しながら溶解し、その後、無機微粒子を添加し、混練機で混練することによって、ペーストを作成した。無機微粒子は予めゲル化防止剤をコーティングしておいた。

【0060】次に、30cm角のソーダガラス基板上に、スクリーン印刷法で3回塗布によって、100μmの塗布厚みになるように塗布を行った後、80℃で30分乾燥した。ただし、ペーストによってはゲル化して印刷が不可能になるものがあった。そこで、印刷できる状態にあるか否かを1日後、3日後、7日後に評価した。印刷が可能であった物については以下の方法によって露光、現像を行った。

【0061】次に、マスクを用いて露光を行った。マスクは、ピッチ220μm、線幅60μm、ストライプ状のパターン形成が可能になるように設計したクロムマスクである。露光は、50mW/cm²の出力の超高圧水

銀灯で紫外線露光を行った。

【0062】その後、モノエタノールアミンの1%水溶液に浸漬して、現像を行った。さらに、得られたガラス基板を120℃で1時間乾燥した後、580℃1時間で焼成を行った。

【0063】パターン加工性の評価は、パターン形状（線幅50 μ m×高さ80 μ m、ピッチ220 μ mがターゲット）を電子顕微鏡観察によって観察した。

【0064】本実施例の感光性ペーストの組成を示す。

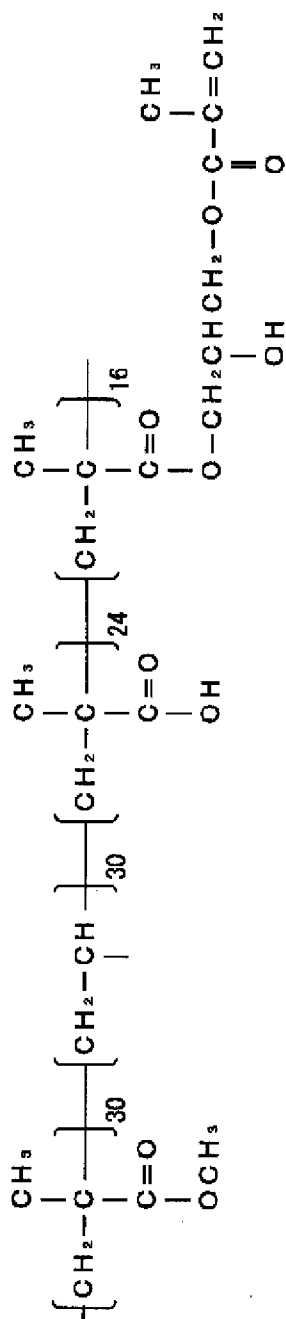
| | | |
|---------|--------------------|---------|
| ガラス微粒子 | : 下記参照 | 80.0重量部 |
| 感光性モノマー | : TMPTA | 6.7重量部 |
| 感光性ポリマー | : ポリマー1 | 13.3重量部 |
| 光重合開始剤 | : MTPMP | 2.0重量部 |
| 紫外線吸光剤 | : スダン | 0.1重量部 |
| 増感剤 | : DET | 2.0重量部 |
| 増感助剤 | : EPA | 1.0重量部 |
| 可塑剤 | : DBP | 1.7重量部 |
| 増粘剤 | : SiO ₂ | 0.6重量部 |
| 有機溶媒 | : γ -BL | 18.3重量部 |
| | BEEA | 3.4重量部 |

【0065】表中の略称に関して、次に示す。

（ポリマー構造中の数字は、それぞれのモノマーの構成モル比を示す）

TMPTA：トリメチロールプロパントリアクリレート
ポリマー1：

【化1】



MTPMP : 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2
-モルホリノプロパン-1

スダン : アゾ系染料、 $C_{24}H_{20}N_4O$

DET : 2, 4-ジエチルチオキサントン

EPA : p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル

DBP : ジブチルフタレート

γ -BL : γ -ブチロラクトン

BEEA : 2-(2-ブトキシエトキシ)エチルアセテート

ただし、ガラス微粒子の重量にはゲル化防止剤の重量を含む。ゲル化防止剤をコーティングした量はガラス粉末に対して0.01~0.5重量%であり、比較は表1中の実施例1から実施例6に示した。表1では、ベンゾトリアゾールについて示した。

【0066】また、表2では、コーティング量0.4重量%で、種々のトリアゾール構造を持つ有機化合物で比

較し、実施例7から実施例14に示した。

【0067】本実施例のガラス微粒子の組成は以下の通りである。

Bi_2O_3 : 3.7重量%

B_2O_3 : 1.4重量%

SiO_2 : 1.7重量%

ZnO : 1.6重量%

BaO : 8重量%
Al₂O₃ : 4重量%

Na₂O : 4重量%
【表1】

表 1

| | ゲル化防止剤 (ベンゾトリアゾール) のコーティング量 | 1 日後 | 3 日後 | 7 日後 |
|-------|-----------------------------------|------|------|------|
| 実施例 1 | 0. 01 % | △ | × | × |
| 実施例 2 | 0. 1 % | ○ | △ | × |
| 実施例 3 | 0. 2 % | ○ | △ | △ |
| 実施例 4 | 0. 3 % | ○ | ○ | △ |
| 実施例 5 | 0. 4 % | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 6 | 0. 5 % | ○ | ○ | ○ |

○：良好なパターンが得られるペーストの状態であった。

△：印刷は可能であったが、現像不良のために良好なパターンが得られないペーストの状態であった。

×：ペーストが、既に印刷が不可能な状態であった。

【表2】

表 2

| | アゾール化合物 | 1 日後 | 3 日後 | 7 日後 |
|--------|-----------------------------|------|------|------|
| 実施例 7 | ベンゾトリアゾール (1H-ベンゾトリアゾール) | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 8 | イタゾール | ○ | × | × |
| 実施例 9 | ベンゾイミダゾール | ○ | △ | × |
| 実施例 10 | イントール | △ | × | × |
| 実施例 11 | ナフトリアゾール | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 12 | 1, 2, 4-トリアゾール | ○ | △ | × |
| 実施例 13 | 1-メチルベンゾトリアゾール | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 14 | カルボキシ-1H-ベンゾトリアゾール | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 15 | トリムトリアゾール | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 16 | クロロ-1H-ベンゾトリアゾール | ○ | ○ | ○ |

○：良好なパターンが得られるペーストの状態であった。

△：印刷は可能であったが、現像不良のために良好なパターンが得られないペーストの状態であった。

×：ペーストが、既に印刷が不可能な状態であった。

【0068】

【発明の効果】本発明のゲル化防止剤によって、高アスペクト比かつ高精度のパターン加工が可能な感光性ペーストが安定に使用できるようになる。これによって、ディスプレイ、回路材料等の厚膜、高精度のパターン加工

が可能になり、精細性の向上、工程の簡略化が可能になる。

【0069】特に、簡便に高精度のプラズマディスプレイパネルの隔壁を形成することができる。

フロントページの続き

| | | | | |
|--------------------------|------|--------|--------------|--------|
| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| H 0 5 K 1/09 | | | H 0 5 K 1/09 | D |